

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 62070221 A

(43) Date of publication of application: 31 . 03 . 87

(51) Int. Cl      C01B 33/26  
                  A01N 59/16  
                  A61K 33/24  
                  A61K 33/28  
                  A61K 33/30  
                  A61K 33/34  
                  A61K 33/38

(21) Application number: 60185635  
(22) Date of filing: 23 . 08 . 85

(71) Applicant: HAGIWARA ZENJI KANEBO LTD  
                  SHINAGAWA NENRYO KK

(72) Inventor: HAGIWARA ZENJI  
                  ANDO SATOSHI  
                  NOHARA SABURO

(54) AMORPHOUS ALUMINOSILICATE HAVING  
ANTIMICROBIAL AND/OR GERMICIDAL ACTION

(57) Abstract:

PURPOSE: To impart improved germicidal effect on various bacteria and molds, by forming a novel amorphous aluminosilicate expressed by a specific composition formula.

CONSTITUTION: An amorphous aluminosilicate, expressed by the formula (M is silver, copper, zinc, mercury, tin, lead, bismuth, cadmium or chromium; n is the valence of M; x is 0.6W1.8; y is 1.3W50) and constituted of porous fine particles having at least 5m<sup>2</sup>/g specific surface area.

xM<sub>z</sub>O · yAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · zSiO<sub>2</sub>

COPYRIGHT: (C)1987,JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A)

昭62-70221

⑫ Int. Cl.

C 01 B 33/26  
A 01 N 59/16  
A 61 K 33/24  
33/28  
33/30  
33/34  
33/38

識別記号

ADZ

府内整理番号

6750-4G  
7144-4H  
7252-4C  
7252-4C  
7252-4C  
7252-4C  
7252-4C

⑬ 公開 昭和62年(1987)3月31日

審査請求 未請求 発明の数 3 (全17頁)

⑭ 発明の名称 抗菌および/または殺菌作用を有する無定形アルミニノ珪酸塩

⑮ 特願 昭60-185635

⑯ 出願 昭60(1985)8月23日

⑰ 発明者 萩原 善次 草津市橋岡町3番地の2  
⑱ 発明者 安藤 聰 大阪市城東区鴨野西5-1-2-604  
⑲ 発明者 野原 三郎 西宮市高座町13番10号  
⑳ 出願人 萩原 善次 草津市橋岡町3番地の2  
㉑ 出願人 織紡株式会社 東京都墨田区墨田5丁目17番4号  
㉒ 出願人 品川燃料株式会社 東京都港区海岸一丁目4番22号  
㉓ 代理人 弁理士 湯浅 恒三 外5名

BEST AVAILABLE COPY

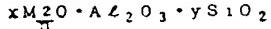
明細書

り得られるフィラーに適した吸収能の少ない微細粒子よりなる活性物質。

1. [発明の名称]

抗菌および/または殺菌作用を有する無定形アルミニノ珪酸塩

4. 式

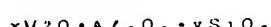


(式中Mは銀、銅、亜鉛、水銀、錫、鉛、ビスマス、カドミウム、またはクロムであり

nはMの原子価であり：

xは0.6～1.8であり、そして

yは1.3～5.0である)で表わされた無定形アルミニノ珪酸塩と式



(式中Mはイオン交換性を有する1価あるいは2価の金属(銀、銅、亜鉛、水銀、錫、鉛、ビスマス、カドミウムおよびクロムを除く)又はアンモニウムイオンであり、

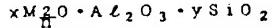
nはMの原子価であり、

xは0.6～1.8であり、そして

yは1.3～5.0である)で表わされた無定形アルミニノ珪酸塩とからなる抗菌および/または殺菌作用を有する組成物。

2. [特許請求の範囲]

1. 式



(式中Mは銀、銅、亜鉛、水銀、錫、鉛、ビスマス、カドミウム、またはクロムであり、

nはMの原子価であり：

xは0.6～1.8であり、そして

yは1.3～5.0である)で表わされた抗菌および殺菌作用を有する無定形アルミニノ珪酸塩。

2. 比表面積が少くとも5m<sup>2</sup>/gの多孔質の微細粒子より構成されることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の抗菌および/または殺菌作用を有する無定形アルミニノ珪酸塩。

3. 特許請求の範囲第1項ないし第4項記載の抗菌および/または殺菌作用を有する無定形アルミニノ珪酸塩の熱処理を含む工程を実施することによ

5. 比表面積が少なくとも5m<sup>2</sup>/gの多孔質の微細粒子より構成されることを特徴とする特許請求の範囲第4項記載の組成物。

## 3. [発明の詳細な説明]

本発明は種々の細菌およびカビ類に対して殺菌効果を有する新規な無定形アルミニノ珪酸塩（以下時にはAMASといふ）に関する。

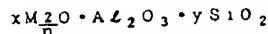
銀および銅が殺菌作用を有することは公知であり、例えば銀は硝酸銀等の水溶液の形態（Ag<sup>+</sup>）で消毒剤として広く利用されてきた。しかしながらかゝる溶液状では取り扱いも不便であり、従つて用途の点でも限定される欠点がある。さらに銀やその化合物を活性炭、アルミナ、シリカゲル等の吸着物質に吸着させて殺菌目的に利用することも知られている。上記のような吸着物質に対して単に抗菌性金属やその化合物を物理吸着させるのみでは、活性化状態での殺菌や抗菌効果の持続性、必要とする鹽の抗菌剤の安定保持、イオン化能力等の点で充分とは云い難い。そこで本発明者等は従来の無機系抗細菌の欠点を改良する目的で

（式中Mは銀、銅、亜鉛、水銀、錫、鉛、ピスマス、カドミウム、またはクロムであり、

nはMの原子価であり：

xは0.6～1.8であり、そして

yは1.3～5.0、好ましくは1.3～7である）で表わされた無定形アルミニノ珪酸塩と式



（式中Mはイオン交換性を有するナトリウム、カリウム、リチウム、鉄（II）、マグネシウム（II）、カルシウム、コバルト（II）、ニッケル（II）よりなる1価あるいは2価の金属（銀、銅、亜鉛、水銀、錫、鉛、ピスマス、カドミウムおよびクロムを除く）又はアシモニウムイオンであり、

nはMの原子価であり、

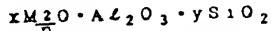
xは0.6～1.8であり、そして

yは1.3～5.0、好ましくは1.3～7である）で表わされた無定形アルミニノ珪酸塩とからなる抗細菌および/または殺菌作用を有する組成物に関する。

本発明の無定形アルミニノ珪酸塩は以下のよう

試験研究の結果、抗菌性金属をイオン状態で比表面積が少くとも5m<sup>2</sup>/g以上の特定の多孔質の無定形珪酸塩に固定して安定化せられ、これを用いてより経済的な抗菌金属イオンの保持量で、動的状態での抗菌や殺菌が理想的に行われ、抗菌効果の持続性、抗菌物質の安定性、安定性ならびに耐熱性等の点でも多くの利点があるために有効で広範な利用が期待されることを見出し、本発明に到達した。

本発明は式



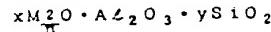
（式中Mは銀、銅、亜鉛、水銀、錫、鉛、ピスマス、カドミウム、またはクロムであり、

nはMの原子価であり：

xは0.6～1.8であり、そして

yは1.3～5.0、好ましくは1.3～7である）で表わされた抗菌および/または殺菌作用を有する無定形アルミニノ珪酸塩に関する。

本発明は又式

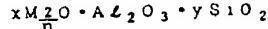


（式中Mは銀、銅、亜鉛、水銀、錫、鉛、ピスマス、カドミウム、またはクロムであり、

nはMの原子価であり：

xは0.6～1.8であり、そして

yは1.3～5.0、好ましくは1.3～7である）で表わされた無定形アルミニノ珪酸塩と式



（式中Mはイオン交換性を有するナトリウム、カリウム、リチウム、鉄（II）、マグネシウム（II）、カルシウム、コバルト（II）、ニッケル（II）よりなる1価あるいは2価の金属（銀、銅、亜鉛、水銀、錫、鉛、ピスマス、カドミウムおよびクロムを除く）又はアシモニウムイオンであり、

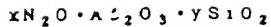
nはMの原子価であり、

xは0.6～1.8であり、そして

yは1.3～5.0、好ましくは1.3～7である）で表わされた無定形アルミニノ珪酸塩とからなる抗細菌および/または殺菌作用を有する組成物に関する。

本発明の無定形アルミニノ珪酸塩は以下のよう

アルカリ度が1.2～3.5Nの範囲にあるアルカリ液（溶液-C）を攪拌下に保持し、これに対して遊離アルカリを含有するアルミニノ珪酸ナトリウム液（溶液-A）および遊離アルカリを含有する珪酸ナトリウム液（溶液-B）の所定量をそれぞれ個別的に添加して離層性の微細粒子よりなる無定形アルミニノ珪酸塩（主成分：Na<sub>2</sub>O-AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>）を含むスラリー液を生成させ、次いでそれを熟成を実施して無定形のアルミニノ珪酸塩を製造する方法において、前記溶液-Aおよび溶液-Bの溶液-Cへの添加は、得られる混合物中のSiO<sub>2</sub>/AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の比が添加中および添加後2.4～7.6の範囲内になるように行なわれ、そしてその混合は5.5℃以下で実施され、そして前記のスラリー形成ならびに熟成時の何れの水相液相のアルカリ度も予め調製された溶液-Cのアルカリ度の±0.30Nになるように溶液-Aおよび溶液-Bを調整し、全工程を通じてアルカリ度の変動を抑えることによつて式



(式中  $x$  やび  $y$  は前述のとおりである) で表わされたアルミニノ珪酸塩が製造される。

他のイオン交換性金属を持つた化合物は上記ナトリウム置換化合物のイオン交換によつて誘導さる。

通常の AMAS の合成に際して、比表面積 (SSA) が少くとも  $5 \text{ m}^2/\text{g}$  以上の多孔性粒子より構成され、その平均粒子径 (Dav) を  $6 \mu\text{m}$  以下に調製することは極めて容易である。前述の M はイオン交換の特性を有しており、これと後述の抗菌または殺菌性の金属イオンの 1 標または 2 標以上の必要量をイオン交換させることにより SSA  $5 \text{ m}^2/\text{g}$  AMAS の母体即ち固相に安定保持せられれば、本発明の抗菌ならびに殺菌作用を有する活性な AMAS 成分物が得られる。

本発明で抗菌性金属イオンを保持する母体として使用される AMAS は水に難溶であり、且つ耐熱性も高く高温でも構造的に安定である。これは、既述の如く、 $\frac{x}{n}\text{M}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot y\text{SiO}_2$  を主成分と

イオンを AMAS へ有効量保持させるためにも、 $y$  は 3.0 以下が望ましく、もつとも好ましい  $y$  の上限値は 7 である。本発明で素材として使用される AMAS ( $\frac{x}{n}\text{M}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot y\text{SiO}_2$ ) は合成上  $x$  が 0.6 ~ 1.8 範囲のものが得られ、また係数  $y$  は 1.3 以上のものが通常得られる。  $y$  が 5.0 以上の AMAS を素材として使用して本発明の抗菌性組成物を調製することも勿論可能であるが、上記の理由にもとづいて本発明に於ける好ましい  $y$  の範囲は 1.3 ~ 7 である。従つて、本発明は、好ましい抗菌ならびに殺菌作用を有する AMAS 成分として、金属酸化物 - アルミナ - 二酸化珪素を主成分とし、これの一式が  $\frac{x}{n}\text{M}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot y\text{SiO}_2$  で表わされ、前記 M はイオン交換性を有し、さらにアルミナを基準にして金属酸化物の係数  $x$  は 0.6 ~ 1.8 また二酸化珪素の係数  $y$  は 1.3 ~ 7 の範囲内にある AMAS であつて、該 AMAS を構成する M の一部または全部が殺菌作用を有する金属イオンで置換されてなることを特徴とする抗菌ならびに殺菌作用を有する AMAS 成分を

するものであり、組成式中の M はイオン交換性を有する例えは Na, K, NH<sub>4</sub> 等の 1 価陽イオンや Mg, Ca, Fe 等の 2 価陽イオンを表わしている。勿論上記の AMAS 中に 1 標または 2 価金属の単独または両者の共存は何等違支えない。さらに 3 価以上の多価イオンの少量成分としての AMAS への存在は認めない。AMAS の交換容量はそれの組成により支配される。モル比 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の増大に伴ない、即ち  $y$  の増大につれて AMAS のイオン交換容量は次第に減少し、一方  $M_2\text{O}$  の係数  $x$  に比例して、それは増大する傾向にある。例えは  $x\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot y\text{SiO}_2$  の組成を有する AMAS (この場合交換イオンは Na<sup>+</sup>) の交換容量は  $x = 1$  (一定) と仮定時  $y = 2$  よび 3 の場合はそれぞれ 7.04 および 5.81 meq/g である。さらに  $y = 7$  よび 10 の場合はそれぞれ 3.42 および 1.48 meq/g となる。  $y = 3.0$  の場合は交換容量は 1.01 meq/g であり、また  $y = 5.0$  の場合は、それは 0.63 meq/g に過ぎない。かかる交換容量の点より見て、抗菌性金属

提供するものである。上記の組成物中に 3 価以上の多価陽イオンが少量成分とし共存していても何等支障はない。

本発明の抗菌ならびに殺菌作用を有する AMAS 成分の調製に使用される抗菌作用を有する金属 (以下 B と称する) としては、銀、銅 (1 標または 2 価)、亜鉛、水銀 (1 標または 2 価)、錫 (1 標または 4 価)、鉛 (2 価)、ビスマス (2 価)、カドミウム (2 価)、クロム (2 価または 3 価) の群より選ばれた何れか 1 標または 2 標以上の金属が挙げられる。上記の特定された単独または複数以上の抗菌 B イオンを含有する塩類溶液と前述の特定された AMAS 中の M (固相中の金属) とのイオン交換を常温または高溫で適当な条件下に実施すれば M + B  $\rightleftharpoons$  B + M の反応により、抗菌性金属イオンは固相中 (B) に保持されて本発明の抗菌ならびに殺菌作用を有する AMAS 成分が得られる。抗消能を AMAS に付与するためのイオン交換はバッテ法やカーカム法の何れの方法も許可である。

上述の方法により得られる本発明の抗菌性の AMAS 組成物は各種の細菌やカビに対する抵抗性が極めて大であり、優れた殺菌力を發揮することが後述の試験により確認された。即ち本品を用いて *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Candida albicans*, *Trichophyton mentagrophytes* 等の細菌に対する抗菌性の評価テストや *Aspergillus flavus*, *Aspergillus niger* 等の真菌に対する死滅率の測定を実施して、本品が強力な抗菌能と殺菌能を有することが確認された。さらに *Aspergillus niger* (ATCC 9642), *Penicillium funiculosum* (ATCC 9644), *Chaetomium globosum* (ATCC 6205), *Trichoderma* SP (ATCC 9645) および *Aureobacidium pullulans* (ATCC 9348) の 5 種の被検菌を用いて、これらの胞子を接種し、ASTM-D21によるカビ抵抗性試験を実施した所、本発明の抗菌性 AMAS を含有する高分子成型体はカビ抵抗性も非常に大きく、また、抗菌効果も長期に亘り持続するため極めて

効果的であることが判明した（実施例-1-1）。

次に本発明の抗菌ならびに殺菌作用を有する AMAS 中に占める抗菌金属（B）の含有量と抗菌効果の関係について述べる。先ず B として銀を含有する本発明の抗菌ならびに殺菌作用を有する AMAS（以下 Ag-AMAS と称する）について述べる。

1.03% の銀を含有する  $D_{av} = 0.2 \mu\text{m}$  の Ag-AMAS 粉末〔実施例-1-A; Ag=1.03% (乾燥品); SSA=2.2 m<sup>2</sup>/g; 出発原料の AMAS, 1.10 Na<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2.51 SiO<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O〕を用いて *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa* および *Escherichia coli* に対する抗菌性の評価テスト（37℃で 18 時間培養し阻止形成帯の有無の観察）を行つたが上記の何れの細菌に対しても極めて効果が大であることが判明した。また前記 Ag-AMAS は *Trichophyton mentagrophytes* についても効果が確認された。さらに 0.22% の銀を含有する  $D_{av} = 0.23 \mu\text{m}$  の Ag-AMAS 粉末

[Ag=0.22% (乾燥品; SSA=2.3 m<sup>2</sup>/g; 出発原料の AMAS, 1.10 Na<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2.51 SiO<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O] についても前記と同一の評価試験を実施して、何れの細菌についても依然として効果があることが確認された。さらに上記の Ag-AMAS は完全に *Trichophyton mentagrophytes* を死滅させることが判明した（第 5-6 表参照）。次に上記の 0.22% の銀を含有する Ag-AMAS の 500℃ (2 時間) 烧成品についても前述と同様な細菌の評価試験が行われた。その結果加熱品についても細菌に対する充分な効果が確認された。これより見ても抗菌ならびに殺菌作用を有する本発明の Ag-AMAS の耐熱性は優れており、本品加熱品の抗菌力は依然劣化せず活性が保たれるることは明らかである。次に上記の Ag-AMAS 粉末の代りに、 $D_{av} = 0.2 \mu\text{m}$  の銀の低含有量の Ag-AMAS 粉末 [Ag=0.047% (乾燥品)]、について真菌の死滅率の測定（30℃で 48 時間後、生存固体数の測定）を *Aspergillus flavus* および *Aspergillus niger* の 2 種につ

いて実施したが、何れの場合も、死滅率は 100% であった。さらに上記より、より銀の低含有量の Ag-AMAS 粉末 [Ag=0.02% (乾燥品)] を用いて、*Aspergillus flavus* および *Aspergillus niger* に対する死滅率 99% および 100% を得た（第 6 表参照）。さらに低含有量の Ag-AMAS についても依然効果が認められた。これらの結果よりも、本発明の Ag-AMAS 中に占める銀含有量は、通常の使用時、0.001~1% の範囲に調整すれば充分な殺菌作用を発揮することは明白である。本発明の抗菌ならびに殺菌作用を有する AMAS の効果を最大に發揮するためには、抗菌性金属（B）の最適含有量は対象とする細菌や真菌の種類や使用条件により当然異なつてくる。AMAS 中の B は、必要に応じて、前述のイオン交換を利用してその濃度を高めればよい。例えばイオン交換を利用して、Ag-AMAS を調製して、この中の銀含有量を 1.0% 以上に保持することも容易に可能である。（実施例-1-C 参照）。

銅を含有する本発明の抗菌性組成物Cu-AMASについて説明する。0.27%の銅を含有する $D_{av} = 0.2 \mu\text{m}$ のCu-AMAS [Cu = 0.27% (乾燥品) ; SSA = 56  $\text{m}^2/\text{g}$  ; 出発原料のAMAS, 1.03  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3.24\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ] を用いてAspergillus flavusに対する死滅率を測定し39%を得、効果があることが確認された。さらに抗菌性金属イオンとして $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ および $\text{Hg}^{2+}$ を含むAMASを調製し、これらの抗菌性評価や死滅率の測定を行つた。この場合の被試菌としてはEscherichia coli, Staphylococcus aureus, pseudomonas aeruginosa, Aspergillus flavus, Aspergillus nigerおよびTrichophyton mentagrophytesが使用され、好結果が得られた(第8-9表参照)。

亜鉛を7.26%含有する $D_{av} = 0.6 \mu\text{m}$ のZn-AMAS [Zn = 7.26% (乾燥品) ; SSA =

14.1  $\text{m}^2/\text{g}$  ; 出発原料のAMAS, 1.42  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6.04\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ] を用いてAspergillus flavusに対する死滅率を測定し39%を得、効果があることが確認された。さらに抗菌性金属イオンとして $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ および $\text{Hg}^{2+}$ を含むAMASを調製し、これらの抗菌性評価や死滅率の測定を行つた。この場合の被試菌としてはEscherichia coli, Staphylococcus aureus, pseudomonas aeruginosa, Aspergillus flavus, Aspergillus nigerおよびTrichophyton mentagrophytesが使用され、好結果が得られた(第8-9表参照)。

本発明に於ては、上述したように、殺菌作用を有する金属として銀、銅、亜鉛、水銀、錫、錫、蒼鉛(ビスマス)、カドミウムクロムの群より選ばれた何れか1種または2種以上を複合させて、これらを本発明で特定したAMASに保持されれば長期活性が持続される強力な抗菌剤が得られる。また2種以上の上記金属の複合使用により相乗効

果が発揮され各種細菌や真菌に対する抗菌力や殺菌力はより好ましい状態で発揮される利点がある。

本発明の抗菌性ゼオライト組成物の製造に際して素材として使用されるAMASは、既述の如く、無定形(非晶質)である。ここに、その製造例を述べる。

#### 製造例-1(AMAS)

本例はモル比 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \approx 2.5$ を有するAMASの製造例に関するものである。

母液-A: 水酸化アルミニウム $[\text{Al(OH)}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}; x \approx 3]$  1.06 kgに対して、4.9%水酸化ナトリウム溶液(比重=1.51) 1.73 kgと水を加へて得られた混合物を加熱溶解した。次に前記母液に対して、さらに水を加え、最終的に全溶を4.5 Lに保つた。上記母液中の微量懸濁物を撈過して透明液を調製した(母液-A)。

母液-B: 硫酸ナトリウム(JIS-3号; 比重=1.4;  $\text{Na}_2\text{O} = 9.5\%$ ;  $\text{SiO}_2 = 29\%$ ) 4.4 kgに対して4.9%水酸化ナトリウム溶液(比重

= 1.51) 0.13 kgと水とを加えて全容を4.5 Lに保つた。上記母液中の微量懸濁物を撈過して透明液を調製した(母液-C)。

母液-C: 4.9%水酸化ナトリウム溶液(比重=1.51) 1.6 kgに対して水を加へ全容を7.8 Lに保つた(母液-C)。

母液-Cを反応槽に入れこれを38° ± 2°Cに加温しつつ350 rpmの攪拌下に保つた。これに対して前記の母液-Aおよび母液-Cを4.0 L付近に保つてから、これらの液を、同時に、それぞれ個別的に注入し、両者の注入を55分で終了した。原料液の混合終了後、スラリー含有液は約4.0 Lで270 rpmの攪拌下に4時間保つて生成したAMASの熟成が行われた。熟成終了後、AMASは遠心分離法により撈過された。次に上記のAMASに對して塩水洗浄が実施された。水洗は母液のpHが10.6に到達するまで実施された。水洗終了後AMASは100°C ~ 110°Cで乾燥され、次いで粉碎され最終的に乾燥度みのAMAS量が約1.09 kgが得られた。

## 製造例-1の結果：

AMASの乾燥微粉末の収量：約1.99kg  
化学組成： $1.10 \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2.51\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

Dav : 0.2 μm  
SSA : 22 m<sup>2</sup>/g

## 製造例-2(AMAS)

本例はモル比  $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 3.2$  を有する AMAS の製造例に関するものである。

溶液-A：水酸化アルミニウム  $[\text{Al(OH)}_3]$ 。  
 $x\text{H}_2\text{O} : x=3$ ] 2.53kg に対して 49% 水酸化ナトリウム溶液 (比重 = 1.51) 2.9kg と水を加え得られた混合物を加熱して溶解した。次に前記溶解放液に対して、さらに水を加え最終的に全容を 6.5L に保つた。上記液中の微量懸濁物を沪過して透明液とした (溶液-A)。

溶液-B：珪酸ナトリウム溶液 (JIS-3号；比重 1.4； $\text{Na}_2\text{O} = 9.5\%$ ； $\text{SiO}_2 = 29\%$ ) 5.5kg に対して水を加えて全容を 7.3L に保つた。上記溶液中の微量懸濁物を沪過して透明液

Dav : 0.2 μm  
SSA : 56 m<sup>2</sup>/g

## 製造例-3(AMAS)

本例はモル比  $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 6$  を有する本発明の抗菌ならびに殺菌作用を有する無定形アルミニウム組成物の調製に際して必要とする AMAS 素材の製造例に関するものである。

溶液-A：水酸化アルミニウム  $[\text{Al(OH)}_3]$ 。  
 $x\text{H}_2\text{O} : x=3$ ] 1.37kg に対して 49% 水酸化ナトリウム溶液 (比重 = 1.51) 3.6kg と水とを加へ得られた混合物を加熱して溶解した。次に前記溶解放液に対してさらに水を加えて全容を 3.6L に保つた。上記液中の微量懸濁物を沪過して透明液とした (溶液-A)。

溶液-B：コロイダルシリカ (商品名スノーテックス-30) 1.25kg に対して水を加えて全容を 1.08L に保つた。上記液中の微量懸濁物を沪過して透明液を調製した (溶液-B)。

溶液-C：49% 水酸化ナトリウム溶液 (比重 = 1.51) 14.9kg に水を加えて全容を 7.2L に保つた。

とした (溶液-B)。

溶液-C：49% 水酸化ナトリウム溶液 (比重 = 1.51) 0.54kg を水でうすめて全容を 3.2L に保つた (溶液-C)。

溶液-C を反応槽に入れた後、これを約 35℃ に加温して 500 rpm 搅拌下に保つた。これに対して約 35℃ に加温した溶液-A および溶液-B を、同時に、それぞれ個別に注入し、両者の注入を 1 時間で終了した。原料液の混合終了後、スラリー含有液は約 35℃ で 350 rpm の搅拌下に 4 時間保つてから生成した AMAS は遠心分離法により沪過された。次に上記の AMAS に対して、前述の例と同様に、温水洗浄が実施された。次に水洗済みの AMAS は 100°~110℃ で乾燥されてから微粉砕され、最終的に AMAS の乾燥微粉末約 3.7kg が得られた。

## 製造例-2の結果：

AMAS の乾燥微粉末の収量：約 3.7kg  
化学組成： $1.03 \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3.24\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

保持した (溶液-C)。

溶液-C を反応槽に入れ、液温を 30℃ に保ち 300 rpm の搅拌下に保つた。これに対して、約 30℃ に保持した溶液-A および溶液-B を、同時に、それぞれ個別に注入して両者の注入を 4.5 分で終了した。原料液の混合を終了後、スラリー含有液は約 30℃ で 400 rpm の搅拌下に 2 時間 50 分保つて熟成されてから生成した AMAS は遠心分離法により沪過された。固相は前記製造例と同様に、温水洗浄 (沪過の pH が 10.8 になるまで実施) が実施され、次いで水洗済みの AMAS は 100°~110℃ で乾燥され、引続き粉砕されて、最終的に乾燥済みの AMAS に微粉末 4.08kg が得られた。

AMAS の乾燥微粉末の収量：4.08kg  
化学組成： $1.42 \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6.04\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

Dav : 0.2 μm 以下

SSA : 139 m<sup>2</sup>/g

前述の製造例 1 ~ 3 により得られる本発明の素

特開昭62-70221(7)

材として使用するAMASは無定形で多孔質であり、SSAは何れも $20\text{ m}^2/\text{g}$ 以上に達しており、またDavは何れの場合も $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の微粉末が得られている。製造例1～3で得られるAMASの化学組成は、既述の如くであるが、何れも本発明の抗菌性組成物を調製する上に好ましい充分な交換容量を保持しており、また上記素材の交換イオン( $\text{Na}^+$ )と抗菌性金属イオンとの交換速度は極めて迅速に行われ且つ母体のAMASと抗菌性金属イオンとの結合力は極めて大きい特徴がある。

次に本発明の抗菌ならびに殺菌作用を有するAMAS組成物の調製法に関する実施例について記載する。

実施例-1

実施例-1は銀を含有する本発明のAg-AMAS組成物( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=2.51$ )の調製例に関するものである。前述の製造例-1で製造されたAMASの乾燥粉末( $1.10\text{ Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot2.51\text{ SiO}_2\cdot\text{xH}_2\text{O}$ )約 $250\text{ g}$ を採取して、これに $0.05\text{ M AgNO}_3$ (実施例-1-A)， $0.3\text{ M}$

$\text{AgNO}_3$ (実施例1-B)、または $0.6\text{ M AgNO}_3$ (実施例-1-C)溶液 $500\text{ mL}$ 添加して得られた混合物を室温で $350\text{ rpm}$ の攪拌下に5時間保持してAMASのイオン交換可能な $\text{Na}^+$ の一部を $\text{Ag}^+$ により交換した。上述のイオン交換反応を終了後沪過され、得られた固相は水洗されて固相中に存在する過剰の $\text{Ag}^+$ を除去した。次いで水洗を終了したAg-AMASは $100^\circ\text{C}\sim110^\circ\text{C}$ で乾燥された後微粉末にされた。本例の結果を第1表に記載した。

実施例-2

本例は銅を含有する本発明のCu-AMAS組成物( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=3.24$ )の調製例に関するものである。前述の製造例-2-2で製造されたAMASの乾燥粉末( $1.03\text{ Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot3.24\text{ SiO}_2\cdot\text{xH}_2\text{O}$ )約 $100\text{ g}$ (実施例2-A)または約 $250\text{ g}$ (実施例2-B)を採取して、これに前者では $0.02\text{ M Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液 $500\text{ mL}$ 、後者では $0.6\text{ M Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液 $500\text{ mL}$ を加え、さらに、水でうすめて全容を第2表の如く保持した。次に得られた混合液を $360\text{ rpm}$ の攪拌下に6時間保持してAMASのイオン交換可能な $\text{Na}^+$ で一部を $\text{Cu}^{2+}$ で交換した(常温のイオン交換)。上記のイオン交換終了後、沪過され、得られた固相は水洗されて固相中に存在する過剰の $\text{Cu}^{2+}$ が除去された。次いで水洗終了済みのCu-AMASは $100^\circ\text{C}\sim110^\circ\text{C}$ で乾燥された後、微粉末にされた。

本実施例の結果を第2表に記載した。本例で得られたCu-AMASのDavは何れも $0.2\text{ }\mu\text{m}$ であり。

第1表 本発明の銀を含有するAg-AMAS組成物の調製(実施例-1)

実施例の番号	原料のAMAS	$\text{AgNO}_3$ 溶液	Ag-AMAS (乾燥品) の収量	Ag-AMAS中 のAg-% (乾燥固体)	Ag-AMAS (乾燥固体) (無水固体)
1-A	約 $250\text{ g}$	$0.05\text{ M AgNO}_3$ ( $500\text{ mL}$ )	$220\text{ g}$	$1.03$	$1.11$
1-B	"	$0.3\text{ M AgNO}_3$ ( $500\text{ mL}$ )	$202\text{ g}$	$6.02$	$6.90$
1-C	"	$0.6\text{ M AgNO}_3$ ( $500\text{ mL}$ )	$218\text{ g}$	$1.35$	$1.306$

一方SSAは実施例-2-Aおよび実施例-2-Bではそれぞれ5.6m<sup>2</sup>/gおよび5.9m<sup>2</sup>/gであった。

## 実施例-3

本例は亜鉛を含有する本発明のZn-AMAS組成物 ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 6.04$ ) の調製例に関するものである。前述の調製例-3で調製されたAMASの乾燥粉末 ( $1.42 \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6.04 \text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) 約250gを採取して、これに0.1MでZn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (実施例-3-A) または1.0M Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (実施例-3-B) 液液500mlを加え得られた混合物を400 rpmの攪拌下に7時間保持してAMASのイオン交換可能なNa<sup>+</sup>の一部をZn<sup>2+</sup>で交換した (常温のイオン交換)。次に生成物は沪過され、引続き得られた固相は水洗されて固相中に存在する過剰のZn<sup>2+</sup>が除去された。水洗終了済みのZn-AMASは100.0°~110°Cで乾燥された後、微粉末にされた。

本実施例の結果を第3表に記載した。本例で得られたZn-AMAS D<sub>av</sub>は両れも0.6μmであり、一方SSAは同じく同じで、実施例-3-Aおよび実施例-3-Bではそれぞれ140m<sup>2</sup>/gおよび141m<sup>2</sup>/gの値が得られた。

第3表 本発明の亜鉛を含むZn-AMAS組成物の調製 (実施例-3)

実施例の 番号 (調製例-3)	原料のAMAS (500ml)	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> の収量 (乾燥基準) (500ml)	Zn-AMAS (乾燥品) の重量 (調製例-2) と使用量 (200ml)	実施例の 原料のAMAS の収量 (乾燥基準) (無水基準)		Cu-AMAS (乾燥品) の重量 (乾燥基準) (無水基準)
				Zn-AMAS 中のZnの重量 Zn <sup>2+</sup>	Cu-AMAS 中のCuの重量 Cu <sup>2+</sup>	
3-A	約250g	0.1M Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (500ml)	250g	1.64	1.77	2-A 約100g (200ml) 3.6ml
3-B	・	1.0M Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (500ml)	243g	4.51	5.02	2-B 約250g (500ml) 500ml

## 実施例-4~9

実施例-4~9は本発明の抗菌性AMAS組成物であるBi-AMAS ( $D_{av} = 0.1 \mu\text{m}$ )、Cr-AMAS ( $D_{av} = 0.1 \mu\text{m}$ )、Sn-AMAS ( $D_{av} = 0.2 \mu\text{m}$ )、Hg-AMAS ( $D_{av} = 0.2 \mu\text{m}$ )、Pb-AMAS ( $D_{av} = 0.4 \mu\text{m}$ )およびCd-AMAS ( $D_{av} = 0.2 \mu\text{m}$ )の調製例を示したものである(第4表)。

第4表 本発明の抗菌性AMAS組成物の調製(実施例-4~7)

実施例の番号	原料のAMAS <sup>*</sup>	塗装溶液の濃度	抗菌性AMASの吸収量 Mg/L	抗菌性AMAS中の抗菌性金属の含有量 Mg/L	
				(乾燥品) の吸収量	(乾燥透率) (無水基準)
4	約50%	0.05M Bi <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Bi-AMAS	Bi(3.85)	Bi(4.50)	
5	-	0.05M Cr <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Cr-AMAS	Cr(2.29)	Cr(2.53)	
6	-	0.05M SnCl <sub>2</sub> Sn-AMAS	Sn(1.83)	Sn(1.10)	
7	-	0.05M Hg <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Hg-AMAS	Hg(5.24)	-	
8	約100%	0.3M Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Pb-AMAS	Pb(5.66)	Pb(5.97)	
9	-	0.3M Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cd-AMAS	Cd(4.17)	Cd(4.41)	

\* 原料のAMAS: 0.86Na<sub>2</sub>O · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 2.56SiO<sub>2</sub> · xH<sub>2</sub>O; SSA=29m<sup>2</sup>/g  
\*\* 水分割によるAMAS相へ塗着性金属や酸化物の析出を防止するため0.05M Bi<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> および0.05M SnCl<sub>2</sub>溶液はそれぞれHNO<sub>3</sub>およびHClを少量添加して塗膜性に保たせてイオン交換を実施

出発原料としてはSSA 29m<sup>2</sup>/gを有する第4表記載の組成を有するAMASの乾燥品が使用された。実施例4~7ではAMAS約50%と、表記の如く、0.05M塗装溶液の150mgが使用され、これらの混合物は360 rpmで4時20分攪拌下に保持されAMASのNa<sup>+</sup>の一部が表記の如き抗菌性金属イオンで置換(常温のイオン交換)されて抗菌ならびに殺菌作用を有するAMAS組成物が得られた。表記M-AMASの水洗・乾燥は前述の実施例に準じて実施された。

本実施例(4~9)で得られた何れの抗菌性M-AMAS組成物も、 $D_{av}$ は前記の如く、微細粒子より構成され、またSSAは何れも30m<sup>2</sup>/g以上に達している。本例の抗菌性AMAS組成物は何れも多孔質で、水に難溶である。抗菌性の金属イオン即ちBi<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Sn<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, およびCd<sup>2+</sup>は本発明で特定したAMASの母体に安定に結合して存在するために、これらの金属イオンの固相よりの溶出は僅少であり、従つて安定性も優れて高い利点がある。M-AMAS組成

物の解離も好ましい状態で進行するので、これにともづく細菌や真菌に対する殺菌作用はM-AMAS母体の活性点を中心にして強力に行われ、その結果、公知の殺菌剤に見られない好ましい効果が確認された(後述の抗菌力の評価試験参照)。

次に本発明の抗菌ならびに殺菌作用を有する典型的な無定形アルミニウム酸塩組成物の細菌や真菌に対する抗菌能を評価するために、抗菌力の評価試験、死滅率の測定、ならびにカビ抵抗性試験が実施された。抗菌力の評価法は下記によつた。

方法: 被験物質を100mg/m<sup>2</sup>の濃度に懸濁し、ディスクにしみこませた。

培地は、細菌類についてはMueller Hinton培地、真菌についてはサブロー寒天培地を使用した。

被験菌は、生理食塩水に10<sup>8</sup>個/m<sup>2</sup>浮遊させ、培地に0.1mlコンラージ倍で分散させた。

被験ディスクをその上にはりつけた。

判定: 細菌類は、37°C 18時間で阻止帯形成の有無を観察した。

真菌は、30℃ 1週間後判定した。

また死滅率の測定は下記により実施された。

被験菌の胞子懸濁液 ( $10^4$  個/ml) 1ml を被験物質懸濁液 (500mg/ml) 9ml の中へ注入混ぜし、24時間30℃で作用させた。その後0.1mlをサブロー寒天培地に分散させ、30℃ 48時間後、生存個体数測定し、死滅率を求めた。

本発明の銀を含有するAg-AMAS組成物について抗菌性評価試験の結果を第5表に示した。実施例-1-Aで得られたAg-AMAS [Ag=1.03% (乾燥基準)]は表記の何れの被験菌に対しても良好な阻止帯形成を示し、これは優れた抗菌力を有することが判明した。さらに上例と同様のAMAS素材を使用して調製されたより銀の低含量の2種のAg-AMAS [Ag=0.22% およびAg=0.02% (乾燥基準)]も、表記の如く、優れた抗菌能を保持することが認められた。本発明のAg-AMAS組成物と公知の銀(金属性)の抗菌能を比較する目的で同一試験条件のもとで抗菌性的

評価試験が実施された(第5表・比較例-1)。

比較例-1では金属状銀として325メッシュの銀粉末(市販品)がAg-AMAS中の銀量に比べて極端に多量使用されたが、表記の3種の細菌類に対する阻止帯の形成は全く認められなかつた。

従つてこれの効果は本発明の抗菌性組成物に遙かに及ばないことは明かである。

第5表. 抗菌性の評価試験 (Ag-AMAS)

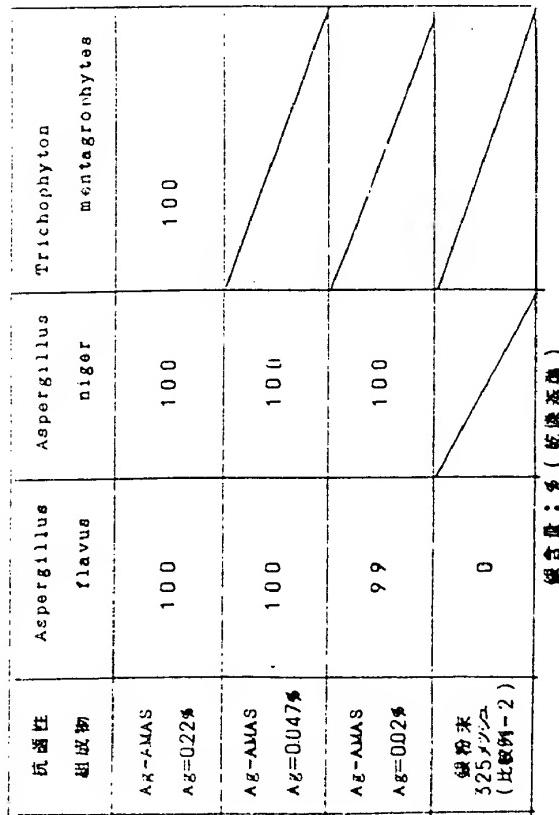
被験菌	抗菌性組成物			
	Ag-AMAS Ag=1.03% (実施例-1-A)	Ag-AMAS Ag=0.22%	Ag-AMAS Ag=0.02%	銀粉末 325メッシュ (比較例-1)
Escherichia coli	+	+	+	-
Staphylococcus aureus	+	+	+	-
Pseudomonas aeruginosa	+	+	+	-

銀含量: % (乾燥基準)

次に被試菌として *Aspergillus flavus*, *Aspergillus niger* および *Trichophyton mentagrophytes* を用いて死滅率の測定が本発明の Ag-AMAS組成物に対して実施され優れた結果が得られた。(第6表参照)。Agとして0.02%, 0.047%および0.22%を含有するAg-AMAS組成物(原料のAMAS素材は実施例-1-Aのそれと同一)について死滅率の測定が行われたが、何れのAg-AMASについても、*Aspergillus niger*に対する死滅率は100%であつた。また*Aspergillus flavus*に対する死滅率は、Agが0.02%のAg-AMASでは、99%であり、一方Agが0.047%および0.22%のAg-AMASでは何れも100%であつた。さらにAg-AMAS(Ag=0.22%)は*Trichophyton mentagrophytes* ICに対しても死滅率100%で優れた殺菌力を有することが認められた。本発明の抗菌性組成物と公知の銀(金屬)の殺菌力を比較するために、同一の試験条件のもとで*Aspergillus flavus*に対する死滅率の測定が実施された(第6表比較例-2)。

比較例-2では325メッシュの銀粉粉末(市販品)が上記のAg-AMAS中の銀量に比べて極端に多量に使用されているにかかわらず死滅率は0%である。比較例-2と本品の比較よりも、本発明の抗菌性組成物が公知の抗菌剤よりも優れた効菌力を發揮することは明白である。

第6表 死滅率の測定(%)



次に銅を含有するCu-AMAS[Cu=0.27% (乾燥基準); 実施例-2-A]を用いて、*Aspergillus flavus* および *Aspergillus niger* の死滅率の測定が行われ、前者では90%後者では57%の値が得られた(第7表参照)さらに、銅のより低含量のCu-AMAS[Cu=0.064% (乾燥基準); AMAS素材は実施例-2-Aの調製に使用したものと同じ]を用いて、*Aspergillus flavus* および *Aspergillus niger* の死滅率の測定が行われ前者では90%、後者では57%の値が得られたこれらの結果より見ても本発明の銅低含量のCu-AMASでも依然効果が認められる。

亜鉛を含有する本発明のZn-AMASについても、前記と同様に、真菌*Aspergillus niger*に対する死滅率の測定が実施され、Zn-AMAS[Zn=1.64% (乾燥基準); 実施例-3-A]では17%の死滅率が得られ、一方より高濃度の亜鉛を含むZn-AMAS[Zn=7.26% (乾燥基準); AMAS素材は実施例-3-Aの調製に使用したものと同じ]を用いて39%の死滅率が確認された。

第7表. 死滅率の測定(%)

抗菌性組成物	<i>Aspergillus flavus</i>	<i>Aspergillus niger</i>
Cu-AMAS Cu=0.27% (実施例-2-A)	95	67
Cu-AMAS Cu=0.064%	90	57
Zn-AMAS Zn=1.64% (実施例-3-A)	17	
Zn-AMAS Zn=7.26%	39	
Ag-Cu-AMAS Ag=0.59% Cu=3.47% (実施例-10)	100	100

抗菌金属の含量: % (乾燥基準)

第8表. 抗菌性の評価試験(実施例7 &amp; 9)

実施例の番号 被試菌	実施例-9 cd-AMAS	実施例-7 Hg-AMAS
<i>Escherichia coli</i>	-	+
<i>staphylococcus aureus</i>	+	+
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	-	+
<i>Aspergillus flavus</i>	+	+
<i>Aspergillus niger</i>	+	+
<i>Trichophyton mentagrophytes</i>	+	+

実施例-4-9(第4表)で調製された本発明の抗菌性AMAS組成物についての抗菌力の試験の結果を第8表および第9表に記載した。第8表に示したように、cd-AMAS(実施例-9)使用時、*Escherichia coli*および*Pseudomonas aeruginosa*を除いた他の4種の菌については良好な阻止帯の形成が認められ、一方Hg-AMAS(実施例-7)使用時は6種の何れの菌に対しても良好な阻止帯の形成が認められ優れた抗菌力を有することが判明した。さらに実施例-4-9で得られた抗菌性組成物を用いて、表記の3種の菌

についての死滅率の測定が行われた(第9表)。これらの結果よりBi-AMAS、Cu-AMAS、Sn-AMAS、Hg-AMAS、Pb-AMAS、およびCd-AMASが抗菌能を有することとは明らかである。前記の抗菌性組成物中の抗菌性金属と母体の特定したAMASは化学的にも安定結合をしており、これらの組成物は水に難溶である。母体よりの抗菌性金属の溶出はppb単位であり、これは安定性よりも見ても好ましい。

出9表・死滅率の測定(%)

実施例の番号と種類	Aspergillus flavus		Aspergillus niger		Trichophyton mentagrophytes	
	4(Bi-AMAS)	5(Cr-AMAS)	6(Sn-AMAS)	7(Hg-AMAS)	8(Pb-AMAS)	9(cd-AMAS)
24	26	82	100	100	75	100
85						
100						

のプレートに成型された。

前記のプレートは切断されて試験片(70×70mm)が調製され、これを用いてカビ抵抗性試験が、ASTM-G21により、実施された。被検菌としてはAspergillus niger(ATCC 9642)、Penicillium Funiculosum(ATCC 9644)、Chaetomium globosum C ATCC 6205)、Trichoderma Sp(ATCC 9645)およびAurebasidium Pullulans (ATCC 9348)の5種が使用され、これらの胞子が接種された。培地としては下記の組成が使用された。  
 培地:  $K_2HPO_4$ (0.7%) ;  $KH_2PO_4$ (0.7%) ;  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (0.7%) ;  $NH_4NO_3$ (1.0%) ;  $NaCl$ (0.005%) ;  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (0.002%) ;  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ (0.002%) ;  $MnSO_4 \cdot 7H_2O$ (0.001%) ; Agar(15%) ; 純水(1000ml)。  
 培地は25±2°Cで、湿度(R.H.)90±5%で40日間にわたって実施された。試験結果を第10表に示した。

本発明の抗菌ならびに殺菌作用を有する微細なAMAS組成物は、例えば200~500°Cでの加熱領域で、加熱することにより、その中の水分は容易に1%以下または殆んど0までに除去される。かかる状態に活性化された微粒子(Dav=5μm以下)の高分子体への分散は良好に行われる所以抗菌フィラーとして好適である。活性化された本発明の抗菌能を有する微粒子は紙、繊維、プラスチック、ゴム、鋼材、塗料等の分野への利用が考えられる。  
 実施例-11

本実施例は抗菌フィラーとしての具体的応用例に関するものである。実施例-10(第7表参照)に記載した抗菌性を有するAg-Cu-AMAS組成物[Ag=0.59% ; Cu=3.47%(乾燥基準)]は300°Cに1時間25分加熱され活性化された。次に、これを粉碎してDav=0.3μmの微粒子を得られた。上記の微粒子をポリエチレンチップ(L.D.P.E.)に対して2%添加後、混合物は約185°Cで20分間混和された。次に混和物は同温度で45kg/cm<sup>2</sup>の荷重で加圧されて厚さ0.8mm

第10表・カビ抵抗試験

被検体 (プレート)	評価記号	備考
実施例-11	0	菌の発育が全くない
比較例-3	2	菌が10~30%発育する

比較例-3では実施例-11で使用したと同じポリエチレンチップ(L.D.P.E.)を用いて厚さ0.8mmのプレート(70×70mm : Ag-Cu-AMAS未添加)が作成され空試験に供せられた。実施例-11と比較例-3の比較よりも、本発明の抗菌作用を有する無定形アルミニノ珪酸塩組成物はカビに対する抵抗性が非常に優れていることは明かである。

本発明の抗菌ならびに殺菌作用を有するアルミニノ珪酸塩は、既述のように無定形である。曲線例として本品のX線回折図を第1~5図に示した。第1図に実施例-1-Aで得られたAg-AMAS(Ag=1.03% (乾燥基準))のX線回折を示し

たが、図中の1、2、3および4の記号はそれぞれ乾燥粉末、350℃、450℃、および550℃焼成品のX線回折図に関するものである。これよりみても本品は無定形（非晶質）で耐熱性も高いことが判明する。第2図IC実施例-1-Cで得られた比較的銀含量の高いAg-AMAS[Ag=11.35% (乾燥基準)]のX線回折図を示したが図中の1、2、3および4の記号はそれぞれ乾燥粉末、350℃、450℃および550℃焼成品に関するものである。乾燥品や焼成されたいづれのAg-AMASも無定形である。第3図には実施例-2-Aで得られたCu-AMAS[Cu=0.27% (乾燥基準)]のX線回折を示したが図中の1、2、3および4はそれぞれ乾燥品、350℃、450℃および550℃焼成品に関するものである。乾燥品や焼成されたいづれのCu-AMASも無定形であることが判明する。第4および第5図に、それぞれ実施例-3-Aで得られたZn-AMAS[Zn=16.4% (乾燥基準)]および実施例-3-Bで得られたZn-AMAS[Zn=4.51%

とした。

溶液-C：4.9%水酸化ナトリウム溶液（比重=1.51）1.08Lに対して水を加へ全容を6.3Lに保つた（溶液-Cのアルカリ度=2.16N）。溶液-C（6.3L）を反応槽に入れた後、約35℃に加温して450 rpmの搅拌下に保つた。これに対して溶液-A（約35℃；1.29L）および溶液-B。（約35℃；14.5L）をそれぞれ個別的に注入し両者の注入を70分で終了した。前記溶液-Aおよび溶液-Bの溶液-Cへの注入に際しては、両液の注入開始から終了まで一貫して、得られる混合物中のSiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>モル比は1.79(Si/Al=3.58)に保持された。本実施例に於ては、原料液の混合終了時のNa<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>モル比は1.99またNa<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>モル比は1.11であつた。原料液の混合終了後、スラリー含有液は約35℃で350 rpmの搅拌下に3時間保つてから生成した無定形アルミニノ珪酸塩は遠心分離法により戻過された。次に上記の珪酸塩に対して温水洗浄

（乾燥基準）]の乾燥粉末のX線回折図を示したが、何れの抗菌性組成物も完全に無定形である。

写真-1（フルスケール：1mm）は実施例-2-Aで得られたCu-AMASの電顕写真を示したものであるが、これは明かに無定形である。

#### 参考例1

本参考例は無定形アルミニノ珪酸塩の製造に関するものである。本実施例に於ては原料液として下記の溶液が実施された。

溶液-A：水酸化アルミニウム(Al(OH)<sub>3</sub>)・

xH<sub>2</sub>O(x=3) 5.05kgに対して4.9%水酸化ナトリウム溶液（比重=1.51）5.8kgと水を加へ、得られた混合物を加熱して溶解した。次に前記溶解液に対して、さらに水を加え最終的に全容を12.9Lに保つた。上記液中の微量懸濁物を戻過して透明液とした。

溶液-B：珪酸ナトリウム溶液(JIS-3号：

比重=1.4；Na<sub>2</sub>O=9.5%；SiO<sub>2</sub>=29%

1.1kgに対して水を加えて全容を14.5Lに保つた。上記液中の微量懸濁物を戻過して透明液

が実施された。この場合水洗は、戻液のpHが10.6に到達する迄実施された。水洗終了後、無定形珪酸塩は100℃付近で乾燥され、次いでブランク粉砕機で解碎され最終的に乾燥筛选の無定形アルミニノ珪酸塩の乾粉末7.39kgが得られた。

本実施例に於ては無定形アルミニノ珪酸塩のX線回折図を第7図として示す。

本発明の抗菌ならびに殺菌作用を有する無定形アルミニノ珪酸塩組成物の主な特徴ならびに効果を下記に要約する。

1. 比較的少量の使用でカビや細菌に対して優れた抗菌作用を発揮する。

2. 従来の有機系の抗菌剤に比較して本発明の抗菌組成物は無機系で構成されているために構造的にも安定で蒸気圧も極めて小さく（不揮発性）、耐熱性も高い特徴がある。

3. 本組成物は水に難溶であり、水中への溶出は常温～高温下でも無視しうる程の量であるため安全性も高い。

4. 本抗菌性組成物の構成成品の一つである抗  
菌イオンは無定形アルミニウム酸塩の母体と安定に  
結合しており、多孔質の母体の活性点に位置する  
抗菌イオンにもとづく殺菌は公知の液状抗菌剤に  
比較してより強力に実施される利点がある。

5. 本品の分散性は優れており種々の高分子材  
料の添加材(フィラー)として用途が期待される。

6. 本品は無臭で、化学的にも安定で構造的変  
化を起さず、長期に亘り抗菌効果が持続する利点  
がある。

7. 本抗菌性組成物は水溶液相や固相中でも好  
きい抗菌作用を発揮する。

上記の特徴ならびに効果を有する本発明の抗菌  
作用を有する無定形アルミニウム酸塩組成物の抗菌  
剤としての用途は広汎な分野に亘ることが期待さ  
れる。

#### 4. [図面の簡単な説明]

第1～5図はX線回折図に関するものである。

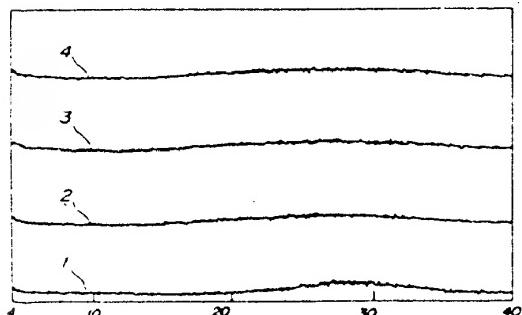
第1図は実施例-1-Aで得られたAg-AMAS,

第2図は実施例-1-Cで得られたAg-AMAS,

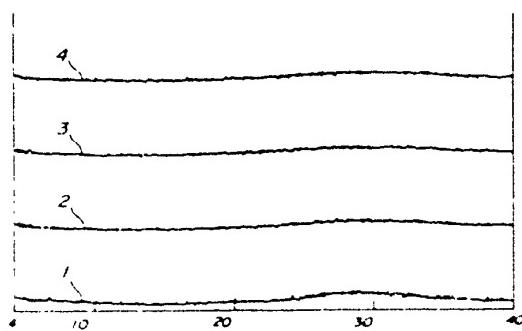
第3図は実施例-2-Aで得られたCu-AMAS,  
第4図は実施例-3-Aで得られたZn-AMAS,  
さらに第5図は実施例-3-Bで得られたZn-  
AMASに関するものである。第6図は実施例-2  
-Aで得られたCu-AMASの電顕写真である。第  
6図は白抜きの部分の長さは1μmである。第7図  
は参考例1で得られた無定形アルミニウム酸塩  
粉末のX線回折を示す。~~第8図は本発明の無定  
形アルミニウム酸塩の吸水率の経時変化~~ 第8図  
および第9図はそれぞれ一部カルシウムおよびカリ  
ウムに転換された無定形アルミニウム酸塩のX線回  
折を示したものである。次に、第10図は無定形  
アルミニウム酸塩の電顕写真である。第10図にお  
ける白抜き部分の長さは1μmである。

代理人弁理士藤枝恭三  
(外5名)

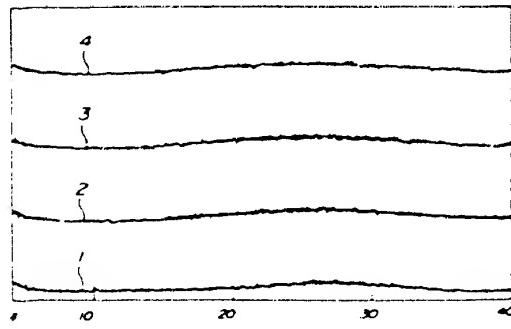
第1図



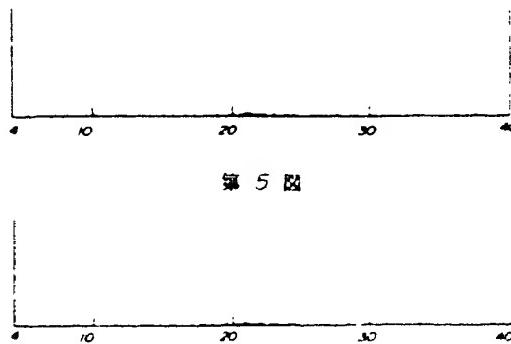
第2図



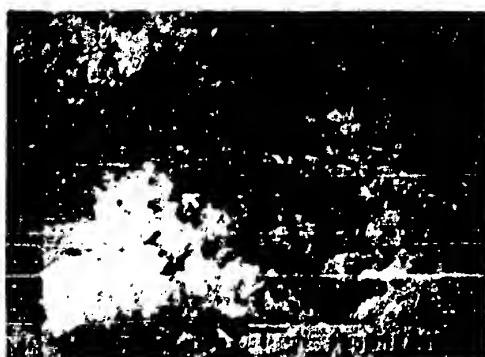
第3図



第4図

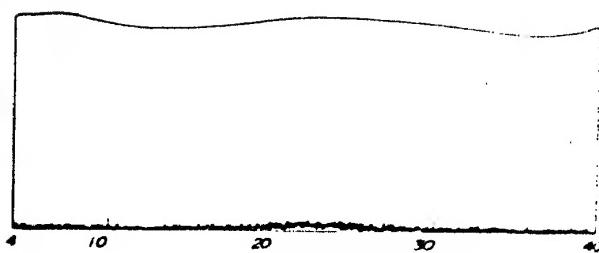


第 6 図

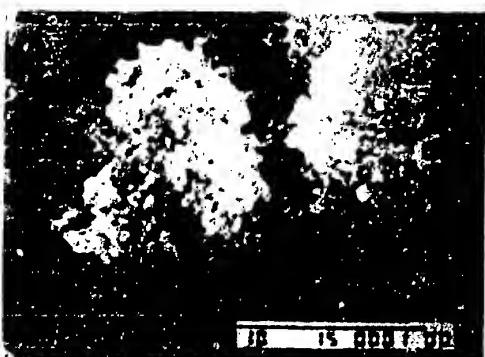


特開昭62-70271(16)

第 7 図



第 10 図



第 8 図

## 手 続 情 況

昭和62年3月2日(16)

## 特許出願日 黒川明道 10

## 1. 事件の表示

昭和60年特許願第1251031号

## 2. 発明の名称

抗爆ガム及び／または殺菌作用を有する無定形アルミニウム複合塗膜

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人  
住所

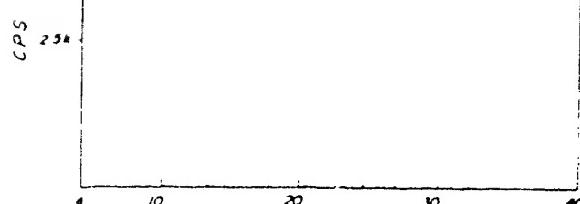
氏名 黒川 明道 (カネミツ ハヤト)

## 4. 代理人

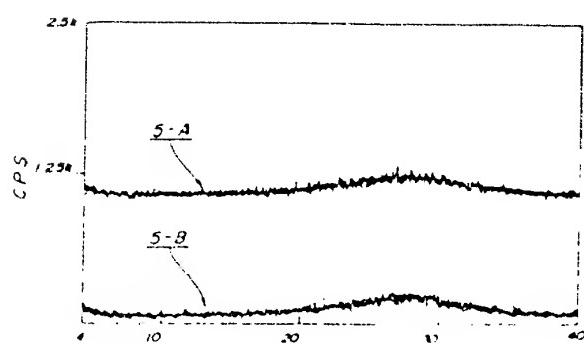
住所 東京都千代田区大手町一丁目、番1号  
新大手町ビル2416号室  
電話(2770)-6641-6

氏名 (2770) 加藤 勉 (カエタケ モリ)

## 5. 補正の対象

加藤 勉 (カエタケ モリ) 32176  
加藤 勉 (カエタケ モリ) 32176

第 9 図



## 6. 納正の内容

(1) 明細書第23頁第10行の次に、新行で始まる下記を挿入する。

## 「製造例-4」

本実施例は無定形アルミニウム塩酸塩の製造に関するものである。本実施例に於ては原料液として下記の溶液が調製された。

溶液-A: 水酸化アルミニウム[AI(OH)<sub>4</sub>]  
 $\times H_2O \times \equiv 312.12\text{ kg}$ に対して、4.9%水酸化ナトリウム溶液(比重=1.51)3.45kgと水とを加え得られた混合物を加熱して溶解した。次に前記溶解液に対して、さらに水を加え、最終的に全容量を8.9Lに保った。上記液中の微量懸濁物を通過して透明液とした。

溶液-B: 塩酸ナトリウム(JIS-S-3号;比重=1.4; Na<sub>2</sub>O=9.5%; SiO<sub>2</sub>=2.9%; 8.7kgに対して4.9%水酸化ナトリウム溶液(比重=1.51)、0.25kgと水を加えて全容を8.9Lに保った。上記液中の微量懸濁

られた。然後終了後、無定形アルミニウム塩酸塩は遠心分離法により分離された。次に上記の塩酸塩に対して蓄水洗浄が実施された。水洗は溶液のpHが1.0~1.5に到達するまで実施された。水洗を終了した塩酸塩は1.0~1.5で乾燥され、次いでブランク粉碎機で解砕され、最終的に乾燥済みの無定形アルミニウム塩酸塩の蓄水4.1kgが得られた。

本実施例の合成に於ては、合成の途中にて表1ならびに第2表記載の如く、水溶液ならびに固相の試料採取が行われ各種の試験に供された。(2) 明細書第55頁下から3行の「無定形」の前に「製造例-4で得られた」を挿入する。

物を通過して透明液とした。

溶液-C: 4.9%水酸化ナトリウム溶液(比重=1.51)3.1kgに対して水を加え全容を15.6Lに保持した。(溶液-Cのアルカリ度=2.42N)溶液-C(15.6L)を反応槽に入れた後約4.0℃に加熱して350rpmの攪拌下に保った。これに対して、溶液-A(約4.0℃; 8.9L)および溶液-B(約4.0℃; 8.9L)をそれぞれ個別に注入し、両者の注入を1時間45分で終了した。上記の溶液-Aおよび溶液-Bの溶液-Cへの注入に際しては、両者の注入開始から終了まで一貫して、得られる混合物中のSiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のモル比は3.38(SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=6.76)に保持された。本実施例に於ては、原料液の混合終了時のNa<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のモル比は4.43またNa<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>のモル比は1.31であった。塩酸塩の混合終了後、スクリー含有量は約4.0℃で250rpmの攪拌下に5時間保って生成した無定形アルミニウム塩酸塩の性質が行